

### PATENT APPLICATION

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78640

Yoshihiro UETANI, et al.

Appln. No.: 10/724,882

Group Art Unit: 1745

Confirmation No.: 1657

Examiner: Not Assigned

Filed: December 02, 2003

For: CROSSLINKING POLYMER-SUPPORTED POROUS FILM FOR BATTERY

SEPARATOR AND METHOD FOR PRODUCING BATTERY USING THE SAME

#### SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to

priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to

acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC

Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373
CUSTOMER NUMBER

Enclosures:

Japan 2002-350223

Date: April 28, 2004

# JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年12月 2 日

出 願 뭉 番

特願2002-350223

Application Number: [ST. 10/C]:

[ J P 2 0 0 2 - 3 5 0 2 2 3 ]

出 願 人

Applicant(s):

日東電工株式会社 サンスター技研株式会社

2003年12月

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

MAC-11003

【提出日】

平成14年12月 2日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

COSJ 9/00

【発明の名称】

電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フ

ィルムとそれを用いた電池の製造方法

【請求項の数】

12

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社

内

【氏名】

植谷 慶裕

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社

内

【氏名】

喜井 敬介

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社

内

【氏名】

西川 俊

【特許出願人】

【識別番号】

000003964

【氏名又は名称】

日東電工株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

390008866

【氏名又は名称】

サンスター技研株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】

牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

011914

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

要 【プルーフの要否】

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルムと それを用いた電池の製造方法

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

分子中に複数のカチオン重合性官能基を有する架橋性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

#### 【請求項2】

架橋性ポリマーが3ーオキセタニル基とエポキシ基とから選ばれる少なくとも 1種のカチオン重合性官能基を分子中に複数有するものである請求項1記載の架 橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

### 【請求項3】

架橋性ポリマーが3ーオキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーとエポキシ基を有するラジカル重合性モノマーとから選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合体である請求項1に記載の架橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

#### 【請求項4】

架橋性ポリマーが3ーオキセタニル基を有するラジカル重合性モノマー5~50重量%と他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合体である請求項1に記載の架橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

#### 【請求項5】

架橋性ポリマーがエポキシ基を有するラジカル重合性モノマー5~50重量% と他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合体である請求項1に記載の架 橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

#### 【請求項6】

3-オキセタニル基を有するラジカル重合性モノマーが一般式 (I)

【化1】

$$H_2C = C - COOCH_2 \xrightarrow{R_2} O$$

(式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R_2$  は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。)

で表される3-オキセタニル基含有(メタ)アクリレートである請求項3又は4 に記載の架橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

### 【請求項7】

エポキシ基を有するラジカル重合性モノマーが一般式(II)

# 【化2】

$$R_3$$
 | H<sub>2</sub>C=C-COO-R<sub>4</sub> (II)

(式中、 $R_3$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R_4$  は式 (1)

# 【化3】

$$-CH_2$$
 $O$ 
 $O$ 

又は式(2)

# 【化4】

$$-CH_2$$
 $O$ 
(2)

で表されるエポキシ基含有基を示す。)

で表されるエポキシ基含有 (メタ) アクリレートである請求項3又は5に記載の

架橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

### 【請求項8】

他のラジカル重合性モノマーが一般式(III)

### 【化5】

$$H_2C = C - COO - (A)_n - R_6$$
(III)

(式中、 $R_5$  は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素原子数 2 又は 3 のオキシアルキレン基を示し、 $R_6$  は炭素原子数  $1\sim 6$  のアルキル基又は炭素原子数  $1\sim 6$  のフッ化アルキル基を示し、n は  $0\sim 3$  の整数を示す。)

で表される(メタ)アクリレートと一般式(IV)

# 【化6】

$$R_8$$
 $R_7$ -COO-C=CH<sub>2</sub>
(IV)

(式中、 $R_7$  はメチル基又はエチル基を示し、 $R_8$  は水素原子又はメチル基を示す。)

で表されるビニルエステルとから選ばれる少なくとも1種のモノマーである請求 項3から5のいずれかに記載の架橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

### 【請求項9】

基材多孔質フィルムが厚み  $3\sim50~\mu$  m、空孔率  $20\sim95\%$  のものである請求項 1 に記載の架橋性ポリマー担持多孔質フィルム。

### 【請求項10】

請求項1から9のいずれかに記載の架橋性ポリマー担持多孔質フィルムに電極 を積層して架橋性ポリマー担持多孔質フィルム/電極積層体を得、この架橋性ポ リマー担持多孔質フィルム/電極積層体を電池容器内に仕込んだ後、カチオン重 合触媒を含む電解液を上記電池容器内に注入して、上記架橋性ポリマーを電解液 中でカチオン重合させ、架橋させ、電解液を少なくとも一部、ゲル化させて、多 孔質フィルムと電極を接着することを特徴とする電池の製造方法。

#### 【請求項11】

カチオン重合触媒がオニウム塩である請求項10に記載の電池の製造方法。

### 【請求項12】

電解液がカチオン重合触媒を兼ねる電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム及びテトラフルオロホウ酸リチウムから選ばれる少なくとも1種を含むものである請求項10に記載の電池の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、分子中に複数のカチオン重合性官能基を有する架橋性ポリマーを基 材多孔質フィルムに担持させてなる、電池用セパレータのための架橋性ポリマー 担持多孔質フィルムと、そのような架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを用いて 、電極をセパレータに接着せしめた電池を製造する方法に関する。

#### [0002]

#### 【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ等の小型乃携帯電子機器のための電源として、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が広く用いられている。このようなリチウムイオン二次電池は、シート状の正、負電極と、例えば、ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとを積層し、又は捲回して、例えば、金属缶からなる電池容器に仕込んだ後、この電池容器に電解液を注入し、密封、封口するという工程を経て製造される。

#### [0003]

しかし、近年、上記のような小型乃携帯電子機器の一層の小型化、軽量化への 要望が非常に強く、そこで、リチウムイオン二次電池についても、更なる薄型化 と軽量化を求められており、従来の金属缶容器に代えて、ラミネートシール型の 電池容器も用いられるようになっている。

#### [0004]

このようなラミネートシール型の電池容器によれば、従来の金属缶容器に比べて、セパレータと電極の電気的接続を維持するための面圧を電極面に十分に加えることができないので、電池の充放電時の電極活性物質の膨張収縮によって、電極間距離が経時により部分的に大きくなり、電池の内部抵抗が増大して、電池特性が低下するほか、電池内部で抵抗のばらつきが生じることによっても、電池特性が低下するという問題が生じる。

### [0005]

また、大面積のシート状電池を製造する場合には、電極間距離を一定に保つことができず、電池内部の抵抗のばらつきによって、電池特性が十分に得られないという問題もあった。

### [0006]

そこで、従来、このような問題を解決するために、電解液相、電解液を含有する高分子ゲル層及び高分子固相からなる接着性樹脂層によって電極とセパレータを接合することが提案されている(例えば、特許文献 1 参照)。また、ポリフッ化ビニリデン樹脂を主成分とするバインダー樹脂溶液をセパレータに塗布した後、これに電極を重ね合わせ、乾燥して、電池積層体を形成し、この電池積層体を電池容器に仕込んだ後、電池容器に電解液を注入して、セパレータに電極を接着した電池を得ることも提案されている(例えば、特許文献 2 参照)。

#### [0007]

更に、電解液を含浸させたセパレータと正、負の電極を多孔性の接着樹脂層で接合して、密着させると共に、上記接着性樹脂層中の貫通孔に電解液を保持させて、セパレータに電極を接着した電池とすることも提案されている(例えば、特許文献3参照)。

#### [0008]

しかし、このような方法によれば、セパレータと電極との間に十分な接着力を得るためには、接着性樹脂層の厚さを厚くしなければならず、また、接着性樹脂に対する電解液量を多くできないので、得られる電池においては、内部抵抗が高くなり、サイクル特性や高レート放電特性が十分に得られない問題があった。

### [0009]

【特許文献1】特開平10-177865号公報

【特許文献2】特開平10-189054号公報

【特許文献3】特開平10-172606号公報

[0010]

### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、セパレータに電極を接着してなる電池の製造における上述した問題を解決するためになされたものであって、電極/セパレータ間に十分な接着性を有すると共に、内部抵抗が低く、高レート特性にすぐれた電池を製造するために好適に用いることができるセパレータのためのポリマーを担持させた表面処理多孔質フィルムとそのような表面処理多孔質フィルムを用いる電池の製造方法を提供することを目的とする。

### $[0\ 0\ 1\ 1]$

# 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、分子中に複数のカチオン重合性官能基を有する架橋性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルムが提供される。

#### $[0\ 0\ 1\ 2]$

また、本発明によれば、上記架橋性ポリマー担持多孔質フィルムに電極を積層して架橋性ポリマー担持多孔質フィルム/電極積層体を得、この架橋性ポリマー担持多孔質フィルム/電極積層体を電池容器内に仕込んだ後、カチオン重合触媒を含む電解液を上記電池容器内に注入して、上記架橋性ポリマーを電解液中でカチオン重合させ、架橋させ、電解液を少なくとも一部、ゲル化させて、多孔質フィルムと電極を接着することを特徴とする電池の製造方法が提供される。

#### [0013]

### 【発明の実施の形態】

本発明による電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルムは、分子中に複数のカチオン重合性官能基を有する架橋性ポリマーを基材多孔質フィルムに担持させてなるものである。

### $[0\ 0\ 1\ 4]$

本発明において、基材多孔質フィルムは、膜厚3~50 μmの範囲のものが好 ましく用いられる。多孔質フィルムの厚みが3μmよりも薄いときは、強度が不 十分であって、電池においてセパレータとして用いるとき、電極が内部短絡を起 こすおそれがある。他方、多孔質フィルムの厚みが 5 0 μ mを越えるときは、そ のような多孔質フィルムをセパレータとする電池は電極間距離が大きすぎて、電 池の内部抵抗が過大となる。

### $[0\ 0\ 1\ 5]$

また、基材多孔質フィルムは、平均孔径 0 . 0 1 ~ 5 μ mの細孔を有し、空孔 率が20~95%の範囲のものが用いられ、好ましくは、30~90%、最も好 ましくは、40~85%の範囲のものが用いられる。空孔率が余りに低いときは 、電池のセパレータとして用いた場合に、イオン伝導経路が少なくなり、十分な 電池特性を得ることができない。他方、空孔率が余りに高いときは、電池のセパ レータとして用いた場合に、強度が不十分であり、所要の強度を得るためには、 基材多孔質フィルムとして厚いものを用いざるを得ず、そうすれば、電池の内部 抵抗が高くなるので好ましくない。

### $[0\ 0\ 1\ 6]$

更に、基材多孔質フィルムは、1500秒/100cc以下、好ましくは、1 0 0 0 秒 ∕ 1 0 0 c c 以下の通気度を有するものが用いられる。通気度が高すぎ るときは、電池のセパレータとして用いた場合に、イオン伝導性が低く、十分な 電池特性を得ることができない。また、基材多孔質フィルムの強度は、突刺し強 度が1N以上であることが好ましい。突刺し強度が1Nよりも小さいときは、電 極間に面圧がかかった際に基材が破断し、内部短絡を引き起こすおそれがあるか らである。

# [0017]

本発明によれば、基材多孔質フィルムは、上述したような特性を有すれば、特 に、限定されるものではないが、耐溶剤性や耐酸化還元性を考慮すれば、ポリエ チレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムが好適 である。しかし、なかでも、加熱されたとき、樹脂が溶融して、細孔が閉塞する 性質を有し、従って、電池に所謂シャットダウン機能を有せしめることができる

8/

ところから、多孔質フィルムとしては、ポリエチレン樹脂フィルムが特に好適である。ここに、ポリエチレン樹脂には、エチレンのホモポリマーのみならず、プロピレン、ブテン、ヘキセン等のαーオレフィンとエチレンとのコポリマーを含むものとする。また、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレンやポリイミド等の多孔質フィルムと上記ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとの積層フィルムも、耐熱性にすぐれるところから、基材多孔質フィルムとして、好適に用いられる。

### [0018]

本発明による電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルムは 、このような基材多孔質フィルムに分子中に複数のカチオン重合性官能基を有す る架橋性ポリマーを担持させてなるものである。

#### $[0\ 0\ 1\ 9\ ]$

本発明において、上記架橋性ポリマーとしては、好ましくは、分子中に3ーオキセタニル基とエポキシ基(2ーオキシラニル基)とから選ばれる少なくとも1種のカチオン重合性官能基を複数有するポリマーが用いられる。特に、本発明によれば、上記架橋性ポリマーとしては、分子中に複数の3ーオキセタニル基を有するポリマー(以下、3ーオキセタニル基含有架橋性ポリマーという。)又は分子中に複数のエポキシ基を有するポリマー(以下、エポキシ基含有架橋性ポリマーという。)が用いられる。このような3ーオキセタニル基含有架橋性ポリマーやエポキシ基含有架橋性ポリマーは、既に、特開2001-176555公報や特開2002-110245公報に記載されているように知られているものである。

#### [0020]

本発明によれば、3ーオキセタニル基含有架橋性ポリマーは、好ましくは、3ーオキセタニル基を有するラジカル重合性モノマー(以下、3ーオキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーという。)と他のラジカル重合性モノマーとのラジカル共重合体であり、また、エポキシ基含有架橋性ポリマーも、同様に、好ましくは、エポキシ基を有するラジカル重合性モノマー(以下、エポキシ基含有ラジカル重合性モノマーとのラジカル共重

9/

合体である。

[0021]

特に、本発明によれば、3-オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとして、好ましくは、一般式(I)

[0022]

【化7】

$$H_2C = C - COOCH_2 - COOCH_2$$
(I)

[0023]

(式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R_2$  は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示す。)

で表される3-オキセタニル基含有(メタ)アクリレートが用いられる。

[0024]

このような3ーオキセタニル基含有(メタ)アクリレートの具体例として、例えば、3ーオキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3ーメチルー3ーオキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3ーエチルー3ーオキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3ープチルー3ーオキセタニルメチル(メタ)アクリレート、3ーヘキシルー3ーオキセタニルメチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの(メタ)アクリレートは単独で用いられ、又は2種以上が併用される。尚、本発明において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0025]

また、本発明によれば、エポキシ基含有ラジカル重合性モノマーとして、好ましくは、一般式(II)

[0026]

【化8】

$$R_3$$
 | H<sub>2</sub>C=C-COO-R<sub>4</sub> (II)

[0027]

(式中、 $R_3$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R_4$  は式(1)

[0028]

【化9】

$$-CH_2$$
 (1)

[0029]

又は式(2)

[0030]

【化10】

[0031]

で表されるエポキシ基含有基を示す。)

で表されるエポキシ基含有(メタ)アクリレートが用いられる。

[0032]

このようなエポキシ基含有(メタ)アクリレートの具体例としては、例えば、 具体的には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、グ リシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの(メタ)アク リレートは単独で用いられ、又は2種以上が併用される。

このような3ーオキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーやエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーと共重合させる前記他のラジカル重合性モノマーは、好ましくは、一般式(III)

【化11】

$$H_2C = C - COO - (A)_n - R_6$$
(III)

### [0035]

(式中、 $R_5$  は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素原子数 2 又は 3 のオキシアルキレン基(好ましくは、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基)を示し、 $R_6$  は炭素原子数  $1\sim 6$  のアルキル基又は炭素原子数  $1\sim 6$  のフッ化アルキル基を示し、n は  $0\sim 3$  の整数を示す。)

で表される(メタ)アクリレートと一般式(IV)

【化12】

$$R_7$$
-COO-C=CH<sub>2</sub>

### [0037]

(式中、 $R_7$  はメチル基又はエチル基を示し、 $R_8$  は水素原子又はメチル基を示す。)

で表されるビニルエステルから選ばれる少なくとも1種である。

### [0038]

上記一般式 (III) で表される (メタ) アクリレートの具体例として、例えば 、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、2,2,2ートリフルオロエチル(メタ) アクリレート、2,2,3,3ーテトラフルオロプロピル(メタ) アクリレート等を挙げることができる。これら以外にも、例えば、

[0039]

【化13】

$$H_{2}C = C - COO - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - CH_{3}$$
 $H_{2}C = C - COO - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - C_{2}H_{5}$ 
 $H_{2}C = C - COO - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - C_{3}H_{7}$ 
 $H_{2}C = C - COO - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - C_{3}H_{7}$ 
 $H_{2}C = C - COO - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - C_{4}H_{3}$ 
 $CH_{3}$ 
 $H_{2}C = C - COO - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - C_{2}H_{5}$ 

[0040]

等を挙げることができる。式中、nはnは0~3の整数である。

CH<sub>3</sub>

[0041]

また、上記一般式(IV)で表されるビニルエステルの具体例として、例えば、 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等を挙げることができる。

[0042]

3-オキセタニル基含有架橋性ポリマーやエポキシ基含有架橋性ポリマーは、 上述したように、好ましくは、3-オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマー やエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーと他のラジカル重合性モノマーとをラ ジカル重合開始剤を用いてラジカル共重合させることによって、ラジカル共重合 体として得ることができる。このラジカル共重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等、いずれの重合法によってもよいが、重合の容易さ、分子量の調整、後処理等の点から溶液重合や懸濁重合によるのが好ましい。

### [0043]

上記ラジカル重合開始剤は、特に、限定されるものではないが、例えば、N, N'ーアゾビスイソブチロニトリル、ジメチルN, N'ーアゾビス(2ーメチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が用いられる。また、このラジカル共重合において、必要に応じて、メルカプタン等のような分子量調整剤を用いることができる。

#### [0044]

本発明によれば、後述するように、架橋性ポリマー担持多孔質フィルムに担持させた架橋性ポリマーを少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍にてその少なくとも一部を電解液中で膨潤させ、又は電解液中に溶出させて、カチオン重合によって架橋させ、多孔質フィルムと電極との界面の近傍で電解液をゲル化させることによって、電極を多孔質フィルムと接着させる。従って、上記架橋性ポリマーが電解液と共に形成するゲルは、多孔質フィルムと電極とを接着することができるものである必要がある。

#### [0045]

そこで、本発明によれば、3-オキセタニル基含有架橋性ポリマーやエポキシ基含有架橋性ポリマーを得る際に、3-オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーは、その合計量が全モノマー量の $5\sim5$ 0重量%、好ましくは、 $10\sim3$ 0重量%の範囲となるように用いられる。従って、3-オキセタニル基含有架橋性ポリマーを得る場合であれば、3-オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーは、全モノマー量の $5\sim5$ 0重量%、好ましくは、 $10\sim3$ 0重量%の範囲で用いられ、同様に、エポキシ基含有架橋性ポリマーを得る場合であれば、エポキシ基含有ラジカル重合性モノマーは、全モノマー量の $5\sim5$ 0重量%、好ましくは、 $10\sim3$ 0重量%の範囲で用いられる。

### [0046]

また、3-オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーを併用し、これらを他のラジカル重合性モノマーと共重合させて、3-オキセタニル基とエポキシ基とを有する架橋性ポリマーを得る場合には、3-オキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーの合計量のうち、エポキシ基含有ラジカル重合性モノマーの割合が90重量%以下であるように用いられる。

### [0047]

3ーオキセタニル基含有架橋性ポリマーやエポキシ基含有架橋性ポリマーを得る際に、3ーオキセタニル基含有ラジカル重合性モノマーとエポキシ基含有ラジカル重合性モノマーの合計量が全モノマー量の5重量%よりも少ないときは、上述したように、電解液のゲル化に要する架橋性ポリマー量の増大を招くので、得られる電池の性能が低下する。他方、50重量%よりも多いときは、形成されたゲルの電解液の保持性が低下して、得られる電池における電極/セパレータ間の接着性が低下する。

### [0048]

#### [0049]

本発明による電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルムは 、上述したような架橋性ポリマーを前述したような基材多孔質フィルムに担持さ せてなるものであり、ここに、架橋性ポリマーを多孔質フィルムに担持させるに は、特に限定されないが、例えば、架橋性ポリマーをアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の適宜の有機溶剤に溶解させて架橋性ポリマー溶液を調製し、この架橋性ポリマー溶液を、例えば、多孔質フィルムの表面にキャスティングやスプレー塗布した後、又はポリマー溶液中に多孔質フィルムを含浸させた後、乾燥して、用いた有機溶剤を除去すればよい。

### [0050]

また、別の方法として、上記架橋性ポリマーを溶融押出によってフィルムに成形し、このフィルムを基材多孔質フィルムに熱ラミネート等によって貼り合わせてもよい。

#### $[0\ 0\ 5\ 1]$

次に、このようにして得られる架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを用いる本 発明による電池の製造方法について説明する。

### [0052]

先ず、電極を上記架橋性ポリマー担持多孔質フィルムに積層し、又は捲回し、好ましくは、電極と上記架橋性ポリマー担持多孔質フィルムとを加熱圧着して、電極/架橋性ポリマー担持多孔質フィルム積層体を得、次いで、この積層体を金属缶やラミネートフィルム等からなる電池容器内に仕込み、端子の溶接等が必要な場合にはこれを行った後、この電池容器内にカチオン重合触媒を溶解させた電解液を所定量注入し、電池容器を密封、封口して、架橋性ポリマー担持多孔質フィルムに担持させた架橋性ポリマーを少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍にてその少なくとも一部を電解液中で膨潤させ、又は電解液中に溶出させて、カチオン重合によって架橋させ、電解液を少なくとも一部、ゲル化させて、電極を多孔質フィルムと接着し、かくして、多孔質フィルムをセパレータとし、このセパレータに電極が強固に接着された電池を得ることができる。

### [0053]

本発明においては、架橋性ポリマーは、そのカチオン重合による架橋によって 、電極と多孔質フィルムとを接着するように機能すれば十分であり、従って、電 解液をすべてゲル化させる必要はない。

# [0054]

本発明において、架橋性ポリマーは、その構造や多孔質フィルムへの担持量、カチオン重合触媒の種類や量にもよるが、常温においてもカチオン重合させ、架橋させることができるが、しかし、加熱することによって、カチオン重合を促進することができる。この場合、電池を構成する材料の耐熱性や生産性との兼ね合いにもよるが、通常、40~100℃程度の温度で0.5~24時間程度加熱すればよい。また、電極を多孔質フィルムに接着させるに足る量のポリマーを膨潤させ、又は溶出させるために、電池容器内に電解液を注入した後、常温で数時間程度、放置してもよい。

#### [0055]

本発明において、電極/架橋性ポリマー担持多孔質フィルム積層体は、架橋性ポリマー担持多孔質フィルムに電極が積層されておればよく、従って、電池の構造や形態に応じて、電極/架橋性ポリマー担持多孔質フィルム積層体として、例えば、負極/多孔質フィルム/正極/多孔質フィルム/正極/多孔質フィルム/正極/多孔質フィルム等が用いられる。

### [0056]

上記電解液は、電解質塩を適宜の有機溶媒に溶解してなる溶液である。上記電解質塩としては、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属、第三級又は第四級アンモニウム塩等をカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸等の無機酸、カルボン酸、有機スルホン酸又はフッ素置換有機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を用いることができる。これらのなかでは、特に、アルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩が好ましく用いられる。

#### [0057]

このようなアルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩の具体例としては、例えば、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等の過塩素酸アルカリ金属、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム等のテトラフルオロホウ酸アルカリ金属、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム等のヘキサ

フルオロリン酸アルカリ金属、トリフルオロ酢酸リチウム等のトリフルオロ酢酸 アルカリ金属、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のトリフルオロメタン スルホン酸アルカリ金属を挙げることができる。

#### [0058]

特に、本発明に従って、リチウムイオン二次電池を得る場合には、電解質塩と としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム等が好適に用いられる。

### [0059]

更に、本発明において用いる上記電解質塩のための溶媒としては、上記電解質塩を溶解するものであればどのようなものでも用いることができるが、非水系の溶媒としては、エチレンカーポネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γーブチロラクトン等の環状エステル類や、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類や、ジメチルカーボネート、ジエチルカーポネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル類を単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

### [0060]

また、上記電解質塩は、用いる溶媒の種類や量に応じて適宜に決定されるが、通常、得られるゲル電解質において、 $1\sim50$ 重量%の濃度となる量が用いられる。

#### $[0\ 0\ 6\ 1\ ]$

本発明において、カチオン重合触媒としては、オニウム塩が好ましく用いられる。そのようなオニウム塩として、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、スチボニウム塩、ヨードニウム塩等のカチオン成分と、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、過塩素酸塩等のアニオン成分とからなるオニウム塩を挙げることができる。

### [0062]

しかし、本発明によれば、上述した電解質塩のなかでも、特に、テトラフルオロホウ酸リチウムとヘキサフルオロリン酸リチウムは、それ自体、カチオン重合 触媒しても機能するので、電解質塩とカチオン重合開始剤とを兼ねるものとして 好ましく用いられる。この場合、テトラフルオロホウ酸リチウムとヘキサフルオロリン酸リチウムは、いずれかを単独で用いてもよく、また、両方を併用してもよい。

[0063]

### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、基材多孔質フィルムの物性と電池特性は以下のようにして評価した。

[0064]

(多孔質フィルムの厚み)

1/10000mmシックネスゲージによる測定と多孔質フィルムの断面の1 0000倍走査型電子頭微鏡写真に基づいて求めた。

(多孔質フィルムの空孔率)

多孔質フィルムの単位面積  $S(cm^2)$  当たりの重量W(g)、平均厚み t(cm) 及び多孔質フィルムを構成する樹脂の密度  $d(g/cm^3)$  から下式にて算出した。

空孔率 (%) =  $(1 - (100 \text{W/S/t/d})) \times 100$ 

[0065]

(多孔質フィルムの通気度)

IIS P 8117に準拠して求めた。

(突き刺し強度)

カトーテック (株) 製圧縮試験磯KES-G5を用いて突き刺し試験を行った。測定により得られた荷重変位曲線から最大荷重を読みとり、突き刺し強度とした。針は直径1.0 mm、先端の曲率半径0.5 mmのものを用いて、2 c m/秒の速度で行った。

[0066]

参考例 1

(電極シートの調製)

正極活物質であるコバルト酸リチウム(日本化学工業(株)製セルシードCー

10)85重量部と導電助剤であるアセチレンブラック(電気化学工業(株)製デンカブラック)10重量部とバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂(呉羽化学工業(株)製KFポリマーL#1120)5重量部を混合し、これを固形分濃度15重量%となるように、N-メチルー2-ピロリドンを用いてスラリーとした。このスラリーを厚み20 $\mu$ mのアルミニウム箔(集電体)上に塗工して厚み20 $\mu$ mに塗布し、80 $\mu$ で1時間乾燥し、120 $\mu$ で2時間乾燥した後、ロールプレスにて加圧して、活物質層の厚みが100 $\mu$ mの正極シートを調製した

### [0067]

また、負極活物質であるメソカーボンマイクロビーズ(大阪ガスケミカル(株)製MCMB6-28)80重量部と導電助剤であるアセチレンブラック(電気化学工業(株)製デンカブラック)10重量部とバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂(呉羽化学工業(株)製KFポリマーL#1120)10重量部を混合し、これを固形分濃度15重量%となるように、Nーメチルー2ーピロリドンを用いてスラリーとした。このスラリーを厚み20 $\mu$ mの銅箔(集電体)上に塗工して厚み200 $\mu$ mに塗布し、80 $\mu$ Cで1時間乾燥し、120 $\mu$ Cで2時間乾燥した後、ロールプレスにて加圧して、活物質層の厚みが100 $\mu$ mの負極シートを調製した。

### [0068]

#### (参照電池の作製)

厚さ16μm、空孔率40%、通気度300秒/100cc、突き刺し強度3.0N)のポリエチレン樹脂製の多孔質フィルム(セパレータ)を用意した。前記参考例1で得た負極シート、上記多孔質フィルム及び前記参考例1で得た正極シートをこの順序に積層し、これをアルミニウムラミネートパッケージに仕込んだ後、パッケージ内に1.0モル/L濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(重量比1/1)混合溶媒からなる電解液を注入し、次いで、パッケージを封口して、リチウムイオン二次電池を組み立てた。この電池について、0.2CmAのレートにて3回充放電を行った後に0.2CmAで充電し、この後、2CmAで放電して、2CmA放



電容量Aを求めた。

### [0069]

(実施例又は比較例による電池の放電特性)

以下の実施例又は比較例にて得られたコイン型リチウムイオン二次電池について、0.2 CmAのレートにて3回充放電を行った後に0.2 CmAで充電し、この後、2 CmAで放電して、2 CmA放電容量Bを求め、上記参照電池の放電容量Aに対する放電容量Bの百分比(%)にて電池特性を評価した。

#### [0070]

#### 製造例1

(3-オキセタニル基含有架橋性ポリマーA (重量平均分子量518000、3-オキセタニル基含有モノマー成分25重量%)の製造)

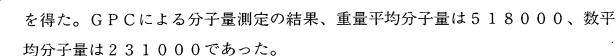
還流冷却管を備えた500 m L 容量の三つ口フラスコにメチルメククリレート60.0 g、3-xチルー3-xキセタニルメチルメタクリレート20.0 g、酢酸エチル158.0 g及びN,N'-アゾビスイソブチロニトリル0.16 gを投入し、窒素ガスを導入しながら、30 分間攪拌混合した後、60  $\mathbb C$  でラジカル重合を開始した。約2時間経過したとき、反応混合物の粘度が上昇し始め、更に、8時間重合を続けた。この後、約10  $\mathbb C$  まで冷却し、再び、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル0.16 gを加えた後、70  $\mathbb C$  まで再加熱して、8 時間、重合を行った。

### [0071]

反応終了後、反応混合物を約40℃まで冷却し、酢酸エチル295gを加え、 全体が均一になるまで攪拌混合して、オキセタニル基含有架橋性ポリマーAの酢 酸エチル溶液(濃度15重量%)を得た。

#### $[0\ 0\ 7\ 2]$

次に、このポリマー溶液100g を高速ミキサーで撹伴しながら、メタノール 600m L 中に投入し、ポリマーを析出させた。このポリマーを濾別し、メタノールによる洗浄を数回繰り返した後、液体窒素を気化させた乾燥窒素ガス(露点温度-150 C以下)を乾燥管中で流通して乾燥させた後、更に、デシケータ中で6時間、真空乾燥して、白色粉状の3-オキセタニル基含有架橋性ボリマーA



### [0073]

#### 製造例2

(3-オキセタニル基含有架橋性ポリマーB(重量平均分子量253000、3-オキセタニル基含有モノマー成分15重量%)の製造)

製造例1と同様に、還流冷却管を装備した500mL容量の三つ口フラスコにメチルメタクリレート68.0g、3-xチルー3-xキセタニルメチルメタクリレート12.0g、酢酸エチル158.0g、N,N'-rグビスイソブチロニトリル0.15gを投入し、窒素ガスを導入しながら、30分間攪拌混合した後、70℃でラジカル璽合を開始した。約1.5時間経過したとき、反応混合物の粘度が上昇し始め、更に、8時間重合を続けた。この後、約40℃まで冷却し、再び、N,N'-rグビスイソブチロニトリル0.15gを加えた後、70℃まで再加熱して、8時間、重合を行った。

### [0074]

反応終了後、反応混合物を約40℃まで冷却し、酢酸エチル162gを加え、 全体が均一になるまで攪拌混合して、オキセタニル基含有架橋性ボリマーBの酢酸エチル溶液(濃度20重量%)を得た。

#### [0075]

この後、実施例1と同様にポリマー溶液からポリマーを析出させ、濾別し、洗浄を数回繰り返した後、乾燥させて、白色粉状の3ーオキセタニル基含有架橋性ボリマーBを得た。GPCによる分子量測定の結果、重量平均分子量は253000、数平均分子量は147000であった。

### [0076]

### 製造例3

(3-オキセタニル基含有架橋性ポリマーC (重量平均分子量167000、3-オキセタニル基含有モノマー成分40重量%)の製造)

製造例1と同様に、還流冷却管を装備した500mL容量の三つ口フラスコにメチルメタクリレート48.0g、3-エチル-3-オキセタニルメチルメタク



リレート32.0g、酢酸エチル58.0g、N, N' -アゾビスイソブチロニトリル0.36gを投入し、窒素ガスを導入しながら、30分間攪拌混合した後、70℃でラジカル重合を開始した。約1.5時間経過したとき、反応混合物の粘度が上昇し始め、更に、8時間重合を続けた。この後、約40℃まで冷却し、再び、N, N' -アゾビスイソブチロニトリル0.36gを加えた後、70℃まで再加熱して、8時間、重合を行った。

### [0077]

反応終了後、反応混合物を約40℃まで冷却し、酢酸エチル82gを加え、全体が均一になるまで攪拌混合して、オキセタニル基含有架橋性ポリマーCの酢酸エチル溶液(濃度25重量%)を得た。

### [0078]

この後、実施例1と同様にポリマー溶液からポリマーを析出させ、濾別し、洗浄を数回繰り返した後、乾燥させて、白色粉状の3ーオキセタニル基含有架橋性ポリマーCを得た。GPCによる分子量測定の結果、重量平均分子量は16700、数平均分子量は80000であった。

### [0079]

#### 製造例4

(エポキシ基含有架橋性ポリマーD (重量平均分子量466000、エポキシ基含有モノマー成分25重量%)の製造)

製造例1と同様に、還流冷却管を装備した500mL容量の三つ口フラスコにメチルメタクリレート60.0g、3,4ーエポキシシクロヘキシルメチルアクリレート20.0g、酢酸エチル158.0g、N,N'ーアゾビスイソブチロニトリル0.32gを投入し、窒素ガスを導入しながら、30分間攪拌混合した後、70℃でラジカル重合を開始した。約1時間経過したとき、反応混合物の粘度が上昇し始め、更に、8時間重合を続けた。この後、約40℃まで冷却し、再び、N,N'ーアゾビスイソブチロニトリル0.32gを加えた後、70℃まで再加熱して、8時間、重合を行った。

### [0080]

反応終了後、反応混合物を約40℃まで冷却し、酢酸エチル162gを加え、



全体が均一になるまで攪拌混合して、エポキシ基含有架橋性ポリマーDの酢酸エチル溶液(濃度15重量%)を得た。

#### [0081]

この後、実施例1と同様にポリマー溶液からポリマーを析出させ、濾別し、洗 浄を数回繰り返した後、乾燥させて、白色粉状のエポキシ基含有架橋性ポリマー Dを得た。GPCによる分子量測定の結果、重量平均分子量は466000、数 平均分子量は228000であった。

### [0082]

#### 製造例 5

(3-オキセタニル基含有架喬性ポリマーE (重量平均分子量812400、3-オキセタニル基含有モノマー成分25重量%)の製造)

還流冷却管を装備した  $500 \,\mathrm{mL}$  容量の三つ口フラスコに完全ケン化ポリビニルアルコール(重量平均分子量 2000、ケン化度 99 モル%) 2.0g、部分ケン化ポリビニルアルコール(重量平均分子量 2000、ケン化度 80 モル%) 0.05g 及び純水 210g を投入し、90 で 15 分間攪拌して、上記ポリビニルアルコールを溶解させた後、この溶液を 40 で 15 で 15 が 記した。

### [0083]

### [0084]

反応終了後、約40℃まで冷却して、吸引濾過し、水洗して、球状微粒子状ポリマーを得た。次に、このポリマーに付着しているポリビニルアルコールを洗浄して除去した。即ち、ポリマーを新たな500mL容量のフラスコに仕込み、これに純水400mLを加え、90℃まで加熱し、この温度で約15分間攪拌した後、約40℃に冷却し、吸引濾過し、純水で洗浄した。この洗浄操作を3回繰り



返した後、吸引濾過、純水洗浄し、最後にメタノール洗浄を数回行った。この後、液体窒素を気化させたた乾燥窒素ガス(露点温度-150  $\mathbb C$ 以下)を乾燥管中で流通して乾燥させた後、更に、デシケータ中で6時間真空乾燥して、白色球状微粒子状の3-オキセタニル基含有架橋性ポリマーEを得た。GPCによる分子量測定の結果、重量平均分子量は821400、数平均分子量は292400であった。

### [0085]

#### 実施例1

### [0086]

前記参考例1で得た負極シート、上記架橋性ポリマー担持多孔質フィルム及び前記参考例1で得た正極シートをこの順序に積層し、温度80 $^{\circ}$ 、圧力5kg/cm²で1分間プレス圧着して、セパレータ/電極積層体を得た。アルミニウムラミネートパッケージ内にこのセパレータ/電極積層体を仕込み、1.0モル/L濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(重量比1/1)混合溶媒からなる電解液を注入した後、パッケージを封口した。この後、70 $^{\circ}$ で7時間加熱して、上記3ーオキセタニル基含有ポリマーAをカチオン重合させ、架橋させて、電極シートを多孔質フィルム(セパレータ)に接触すると共に、電解液を一部、ゲル化させて、ラミネートシール型電池を得た。

#### [0087]

この電池の2CmA放電容量は、参照電池の放電容量の96%であり、また、この電池を分解して、正極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ



0. 20 N/c mであった。

#### [0088]

#### 実施例2

実施例1において、3-オキセタニル基含有ポリマーAに代えて、<math>3-オキセタニル基含有ポリマーBを用いた以外は、実施例1と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の<math>2 CmA放電容量は、参照電池の放電容量の9 5%であり、また、この電池を分解して、正極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、0.25 N/c mであった。

#### [0089]

#### 実施例3

実施例1において、3ーオキセタニル基含有ポリマーAに代えて、3ーオキセタニル基含有ポリマーCを用いた以外は、実施例1と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の2CmA放電容量は、参照電池の放電容量の95%であり、また、この電池を分解して、正極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、0.20N/cmであった。

### [0090]

#### 実施例4

実施例1において、3ーオキセタニル基含有ポリマーAに代えて、エポキシ基含有ポリマーDを用いた以外は、実施例1と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の2CmA放電容量は、参照電池の放電容量の93%であり、また、この電池を分解して、正極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、0.30N/cmであった。

#### [0091]

#### 実施例5

実施例1において、3ーオキセタニル基含有ポリマーAに代えて、3ーオキセタニル基含有ポリマーEを用いた以外は、実施例1と同様にして、ラミネートシール型電池を得た。この電池の2CmA放電容量は、参照電池の放電容量の93%であり、また、この電池を分解して、正極シートとセパレータとの間の接着力を測定したところ、0.30N/cmであった。



### [0092]

#### 比較例 I

ポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体(エルフアトケム製カイナー(Kynar) 2801) 10gをNーメチルー2-ピロリドン 90gに溶解させて、 $10重量%濃度のポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液をポリエチレン樹脂多孔質フィルム(膜厚<math>16\mu$ m、空孔率40%、通気度 30秒/100cc、突刺し強度3.0N)の両面にワイヤーバー(#20)にて塗工した後、60Cで加熱乾燥して、N-メチルー2-ピロリドンを揮散させ、かくして、両面にポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体を担持させたポリエチレン樹脂多孔質フィルムを得た。

#### [0093]

前記参考例1で得た負極シート、上記ポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体を担持させた多孔質フィルム及び前記参考例1で得た正極シートをこの順序に積層し、温度80 $^{\circ}$ 、圧力5kg/cm $^{\circ}$ で1分間プレス圧着して、セパレータ/電極積層体を得た。アルミニウムラミネートパッケージ内にこのセパレータ/電極積層体を仕込み、1.0モル/L濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(重量比1/1)混合溶媒からなる電解液を注入した後、パッケージを封口して、ラミネートシール型電池を得た。

#### [0094]

この電池の2 CmA放電容量は、参照電池の放電容量の7.0%であり、また、この電池を分解して、正極とセパレータとの間の接着力を測定したところ、0.20 N/cmであった。

#### [0095]

#### 比較例2

比較例1において、ポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン)共 重合体溶液の濃度を5重量%とした以外は、比較例1と同様にして、ラミネート シール型電池を得た。この電池の2CmA放電容量は、参照電池の放電容量の9 3%であり、また、この電池を分解して、正極シートとセパレータとの間の接着



力を測定したところ、0.05N/cmであった。



#### 【書類名】要約書

### 【要約】

【課題】電極/セパレータ間に十分な接着性を有すると共に、内部抵抗が低く、 高レート特性にすぐれたゲル電解質電池を製造するために好適に用いることがで き、得られた電池においてはセパレータとして機能する、架橋性ポリマーを担持 させた多孔質フィルムと、そのような架橋性ポリマー担持多孔質フィルムを用い るゲル電解質電池の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明によれば、分子中に複数のカチオン重合性官能基を有する架橋性ポリマーを多孔質フィルムに担持させてなる、電池用セパレータのための架橋性ポリマー担持多孔質フィルムが提供される。更に、本発明によれば、上記架橋性ポリマー担持多孔質フィルムに電極を積層してセパレータ/電極積層体を得、このセパレータ/電極積層体を電池容器内に仕込んだ後、カチオン重合触媒を含む電解液を上記電池容器内に注入して、上記架橋性ポリマーを少なくとも多孔質フィルムと電極との界面の近傍の電解液中でカチオン重合させ、架橋させて、電解液をゲル化して、電極を多孔質フィルムに接着することからなる電池の製造方法が提供される。

【選択図】なし

# 特願2002-350223

# 出願人履歷情、報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社

### 特願2002-350223

# 出願人履歴情報

識別番号

[390008866]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 1990年 9月17日 新規登録 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社